

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-325462**

(43)Date of publication of application : **13.11.1992**

(51)Int.CI.

C04B 35/58
C09D 5/24
H05B 3/14
H05B 3/20

(21)Application number : **03-094356**

(71)Applicant : **KAWASAKI STEEL CORP**

(22)Date of filing :

24.04.1991

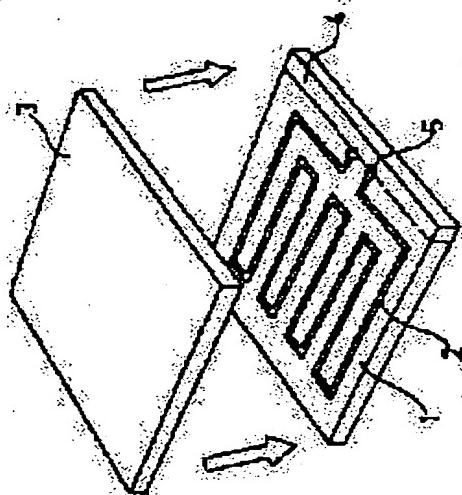
(72)Inventor : **UDAGAWA ETSURO
MURA NAOMI
MAEDA EIZO
KUMAGAI MASATO**

(54) PASTE FOR HEATING RESISTOR FOR ALN CERAMIC HEATER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resistor having proper resistance as a heating resistor for an AlN ceramic heater and satisfactory adhesion to AlN and hardly undergoing a change in the resistance after use.

CONSTITUTION: Tungsten powder of 1.3,,m average particle diameter is blended with WO₂ powder of 10,,m and WO₃ powder of 10.,m in 3:2:1 weight ratio, AlN powder is added to the blend in 1:1 volume ratio and paste is prep'd. A heat pattern 2 is formed on an AlN green sheet 1 by printing with the paste and the sheet 1 is fired.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-325462

(43)公開日 平成4年(1992)11月13日

| | | | | |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ^b | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 04 B 35/58 | 1 0 4 A | 8821-4G | | |
| C 09 D 5/24 | | 7211-4J | | |
| H 05 B 3/14 | B | 8715-3K | | |
| 3/20 | 3 9 3 | 7913-3K | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁)

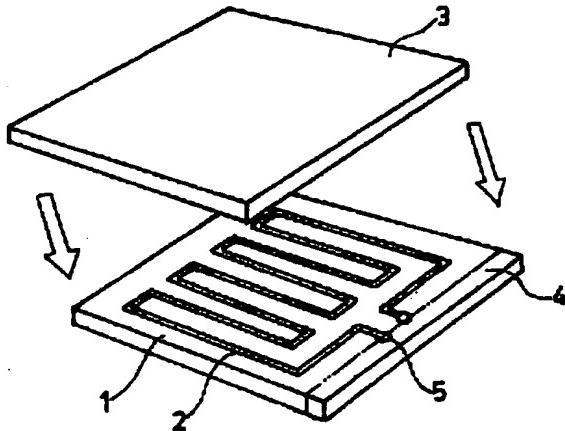
| | | | |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-84356 | (71)出願人 | 000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)4月24日 | (72)発明者 | 宇田川 悅郎 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内 |
| | | (72)発明者 | 村 直美 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 小杉 佳男 (外1名) |
| | | | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 A 1 Nセラミックヒータ用発熱抵抗体用ペースト

(57)【要約】

【目的】 A 1 Nセラミック用ヒータの発熱抵抗体として適切な抵抗値を有し、A 1 Nとの密着性がよく、使用後の抵抗値の変化の少ない抵抗体を提供する。

【構成】 W粉末(平均粒径1.3 μm)、WO₃粉末(10 μm)、WO₃粉末(10 μm)を重量比で3:2:1となるように配合した後、これにA 1 N粉末を体積で1:1となるように加えたペーストを作成する。このペーストをA 1 Nグリーンシート1上に印刷してヒートパターン2を形成し、焼成する。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 W, Mo, Mn, Ti, Cr, 及びこれらの酸化物ならびにこれらの酸化物からの変成物より選ばれた少くとも1種以上から成る導電性主成分と、AlNとの混合物からなることを特徴とするAlNセラミックヒータ用発熱抵抗体用ペースト。

【請求項2】 W, Mo, Mn, Ti, Cr, 及びこれらのホウ化物ならびにこれらのホウ化物からの変成物より選ばれた少くとも1種類以上から成る導電性主成分と、AlNとの混合物からなることを特徴とするAlNセラミックヒータ用発熱抵抗体用ペースト。

【請求項3】 導電性主成分とAlNとの体積比が2:8~8:2の範囲であることを特徴とする請求項1又は2記載のAlNセラミックヒータ用発熱抵抗体用ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、家庭用機器、電子機器、産業用機器、及び自動車等に利用されるセラミックヒータ用発熱抵抗体用ペーストに関する。

20

【0002】

【従来の技術】 これまでにセラミックスを基体とするヒータとしては、W(タンゲステン) - アルミナ系、あるいはMo(モリブデン) - アルミナ系において実用化が図られており、多くの製品がでている。このようなアルミナ系におけるセラミックヒータは基体が電気的、化学的に安定であるばかりでなく、発熱抵抗体の電気的特性、熱的特性に関して設計上に多くの利点を有する。

【0003】 しかし、アルミナは熱膨張が大きく、熱伝導が悪いことから急激な温度変化に弱く、耐熱衝撃温度が150~250°Cと低い。さらに、熱伝導性に劣ることから、プレート状の基体の場合には、通電時に発熱部とプレート周辺部の温度差が大きくなりやすく、被加熱物に対する熱伝達効率が低いといった問題がある。また、家庭用機器、電子機器、作業用機器及び自動車用と広く用いられているセラミックヒータ一般に対し、

- (1) 設定の温度への到達時間の短縮
- (2) 熱サイクル及び電圧印加サイクルにおける、電気的、機械的信頼性の向上
- (3) 熱伝達効率の向上
- (4) 使用環境に対する耐性の向上

30

などの要求が高まっている。このような要求に対し、アルミナを基体とした既存のセラミックヒータでは十分に応えられなくなっている。

【0004】 そこで、従来のアルミナに代る基体として、窒化アルミニウム(AlN)又は窒化ケイ素などのセラミックスが注目されている。これらは機械的な強度に優るだけでなく、特に、AlNは熱膨張が小さい上に、熱伝導率がアルミナの10倍程度もあることなどから、新しいセラミックヒータ用の基体として有望視され

50

ている。

【0005】 しかし、AlNはアルミナと比べ自身でも焼結が難しく、発熱抵抗体を内蔵したものはいまだに実現していない。これはAlNの焼成が一般には1800°C以上という高温でなされることと、脱脂及び焼成が窒素不雰囲気でなされることが原因で、AlNと同時に焼成しうる材料が限られているためである。これまでに、AlNと同時に焼成しうる材料としてWやMoをはじめとする高融点金属を用いた開発が進められてきたが、AlNとの焼結性の一致をはかりながら所望の物性値を得ることが困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来からあるセラミックシートの積層技術と厚膜印刷技術を用いて、発熱抵抗体を内蔵したセラミックヒータを開発するにあたり、基体を従来からあるアルミナに代えてAlNを用いることによって生じた新たな発熱抵抗体用ペーストを創作したものである。

【0007】 これまで、AlNにWやMoを適用した場合には、

- (a) 焼結収縮率の違いによる亀裂の発生
 - (b) 抵抗値のばらつきが大きく、断線率が高い
- 等の問題があった。本発明は、これらの問題を解決し、適切な抵抗値を有し、AlNとの密着性がよく、経時抵抗変化の少ないAlNセラミックヒータ用発熱抵抗体用ペーストを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明では、AlNを基体としたセラミックヒータに用いられる内蔵された発熱抵抗体として、W, Mo, Mn, Ti, Cr, 及びこれらの酸化物、あるいはこれら酸化物からの変成物よりなる少くとも1種類以上の主成分と、基体となるAlNとの複合焼結体を用いることによって課題を解決しうることを見出した。また上記酸化物の代りにホウ化物を用いてよいことを知見した。

【0009】 本発明は、W, Mo, Mn, Ti, Cr, 及びこれらの酸化物ならびにこれらの酸化物からの変成物より選ばれた少くとも1種以上から成る導電性主成分と、AlNとの混合物からなることを特徴とするAlNセラミックヒータ用発熱抵抗体用ペーストである。また、本発明は、W, Mo, Mn, Ti, Cr, 及びこれらのホウ化物ならびにこれらのホウ化物からの変成物より選ばれた少くとも1種類以上から成る導電性主成分と、AlNとの混合物からなることを特徴とするAlNセラミックヒータ用発熱抵抗体用ペーストである。さら

に、これらの発熱抵抗体用ペーストは導電性主成分とAlNとの体積比が2:8~8:2の範囲にあると室温時の電気抵抗率が1Ω·cm以下で、かつ抵抗温度係数が正であるAlNセラミックヒータ用発熱抵抗体を得ることができ、好適である。

【0010】

【作用】本発明のペーストは、上記構成により、AlNセラミックヒータを形成したとき、次の作用を有する。

(イ) W, Mo, Mn, Ti, Cr, あるいはホウ化物の焼結体によって導電性を確保することができる。

【0011】(ロ) AlNとの反応物(例えばTiN)によりAlNとの密着性を向上することができる。

(ハ) AlNを添加することによって熱膨張のマッチングをとることができる。

次に本発明の数値限定理由を説明する。

【0012】AlNの添加量が80体積%を超えると抵抗値が大きくなりすぎ、20体積%未満では抵抗値が不安定になる。したがって導電性主成分の体積比を2:8~8:2とする。このとき、室温時の電気抵抗率が1Ω·cm以下で温度抵抗係数が正の発熱抵抗体を得ることができる。

【0013】

【実施例】

【実施例1】平均粒径1.2μmのAlN粉末(酸素含有量0.65重量%、カーボン含有量0.02重量%)に、平均粒径0.5μmのY₂O₃を2.5重量%を添加し、ポリビニルブチラール(PVB)を適量加えAlNスラリーとした。このスラリーより、ドクターブレード法にて厚さ約1mmのグリーンシートを成形し、さらに65×65mm角に打ち抜き加工した。

【0014】W粉末(平均粒径1.3μm)、WO₃粉末(10μm)、WO₃粉末(10μm)を重量比で表1に示すNo.1~No.4のように配合したのちシートと同じAlN粉末を加えた。また同じW粉末にAlN粉末を加えてNo.5とした。さらに比較例1としてAlNを加えないW粉末を用いた。これらを溶媒としてエタノールを用い、アルミナボールで湿式のミリングを12時間行った。引き続き有機結合剤としてPMMA(ポリメチル・メタ・アクリレート)と、酢酸ブチルを適量加え12時間のミリングを行った後、テルピオネールを適量加えて粘度を調整した。さらに三本ロールミルを数回通し、それぞれ印刷用ペーストを作成した。

【0015】これらのペーストを用いて、図1に示すように、AlNグリーンシート1上に、スクリーンマスクを用い厚さ約1.5μmのヒータパターン2を形成した。

乾燥後、パターンのないAlNシート3を1枚パターン

2上に重ね、400kg/cm²程度の荷重を掛け、温度130℃で積層した。積層体を温潤水素(N₂-8%H₂)雰囲気で、600℃、8時間の脱脂を行った。引き続き、空素雰囲気中で1840℃、6時間の焼成を行い焼結体を得た。

【0016】焼結体の電極部のかぶり部4を研磨加工によって削り取って電極5を露出させ、Ni-Bメッキを施し、図2に示すように、約5秒で800℃となるような熱サイクルパターンで電圧100Vを印加して通電試験を行い、熱サイクル試験を行った。結果を表1に示す。AlN無添加の比較例1では断線した。実施例No.1~No.4の酸化物を添加した系では抵抗の変化率が大幅に改善されているのが分かる。またWとAlNとの混合物ペーストを用いたNo.5も好成績を示している。微構造の観察から、実施例No.1~No.5においては抵抗体が緻密化しており、比較例1においては空隙が目立つのが分かった。

【0017】【実施例2】導電性の主成分をTiB₂及び、Tiとし、これにAlNを添加し、実施例1と同様のペーストを作成し、これを用いて発熱抵抗体を作製した。これらを実施例1と同様に通電試験、熱サイクル試験を行った。結果を表2に示した。比較例2(AlN無添加)では断線した。実施例No.6~No.8のホウ化物を添加した系では抵抗の変化が少ない。微構造の観察からは、実施例No.6~No.8は抵抗体が緻密化しており、比較例2は空隙が生じていた。実施例No.6~No.8ではTiNが形成されることによってAlNとの密着力が向上したものと考えられる。

【0018】【実施例3】導電性の主成分をMo、Mn、Tiとし、AlNを添加し、実施例1と同様にペーストを作成し、発熱抵抗体を作製した。これらを実施例1と同様に通電試験、熱サイクル試験を行った。結果を表3に示した。実施例No.8では抵抗の変化が大幅に改善された。AlN無添加の比較例3では断線してしまった。微構造の観察から、実施例No.9では抵抗体が緻密化しており、比較例3では空隙が認められた。実施例No.9ではTiNが形成されることによってAlNとの密着力が向上したものと考えられる。

【0019】

【表1】

(4)

特開平4-325462

5

6

| No. | 主成分 W : WO ₂ : WO ₃ (重量比) | AlN 体積分率 (%) | 抵抗値 | | |
|------|---|--------------------|---------------|--------------------|------------|
| | | | 初期・室温 (mΩ) | 10000サイクル後 (mΩ) | 変化率 (%) |
| 1 | 3 : 2 : 1 | 50 | 90 | 89.9 | -0.11 |
| 2 | 3 : 2 : 1 | 10 | 50 | 49.0 | -2 |
| 3 | 3 : 2 : 1 | 80 | 10000 | 10020 | +0.2 |
| 4 | 1 : 1 : 1 | 50 | 120 | 121.0 | +0.83 |
| 5 | 1 | 50 | 10 | 11.0 | +10 |
| 比較例1 | 1 | 0 | 0.8 | 断線 | - |

【0020】

【表2】

| No. | 主成分 TiB ₂ : Ti (重量比) | AlN 体積分率 (%) | 抵抗値 | | |
|------|---------------------------------------|--------------------|---------------|--------------------|------------|
| | | | 初期・室温 (mΩ) | 10000サイクル後 (mΩ) | 変化率 (%) |
| 6 | 4 : 1 | 50 | 250 | 250.6 | +0.24 |
| 7 | 9 : 1 | 50 | 150 | 150.6 | +0.4 |
| 8 | 4 : 1 | 80 | 11200 | 11200 | - |
| 比較例2 | 4 : 1 | 0 | 80 | 断線 | ±0 |

【0021】

40 【表3】

| No. | 主成分 Mo : Mn : Ti (重量比) | AlN 体積分率 (%) | 抵抗値 | | |
|------|------------------------------|--------------------|---------------|--------------------|------------|
| | | | 初期・室温 (mΩ) | 10000サイクル後 (mΩ) | 変化率 (%) |
| 9 | 2 : 1 : 1 | 50 | 350 | 351.3 | +0.37 |
| 比較例3 | 2 : 1 : 1 | 0 | 280 | 断線 | - |

【0022】

【発明の効果】以上に述べたように本発明のペーストを用いて、AlNを用いたセラミックヒータに発熱抵抗体を形成すると、適切な抵抗値を有し密着性が高く抵抗値の経時変化が少ない信頼性の高い発熱抵抗体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

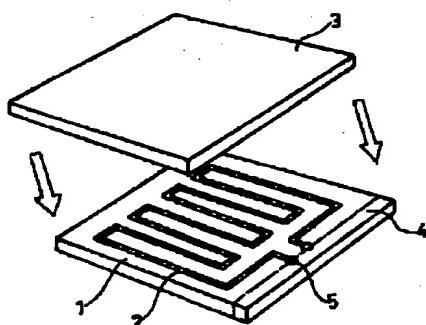
【図1】セラミックヒータの構成を示す説明図である。

【図2】熱サイクル試験のプロファイルを示すパターンである。

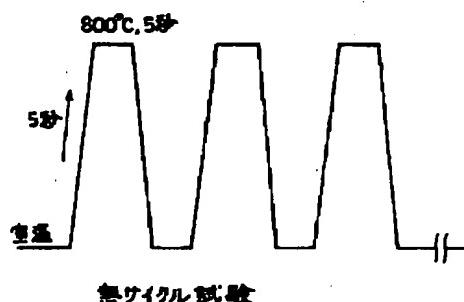
【符号の説明】

- 1 AlNグリーンシート
- 2 ヒータバターン
- 3 AlNシート
- 4 かぶり部
- 5 電極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 前田 荣造

千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 熊谷 正人

千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内